Racemisierung durch Komplexbildung

Ein Beitrag zur katalytischen Wirkung anorganischer Halogenide

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der
Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Horst Böhme
aus Bernau bei Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 1934
Tag der Promotion: 8. Februar 1935

1 9 3 5

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

137

Referenten:
Priv.-Doz. Dr. K. Bodendorf
Prof. Dr. C. Mannich

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Liebigs Annalen"
Band 516 Heft 1

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 20a/35

Meinem lieben Vater

der mir die erste Ausbildung gab und dadurch
mein besonderes Interesse für die Chemie weckte

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550815_0035

Die katalytische Wirkung gewisser anorganischer Haloide bei Reaktionen organischer Halogenverbindungen wird allgemein auf eine durch *Komplexbildung* bewirkte Steigerung der Reaktionsfähigkeit zurückgeführt. Diese Ansicht stützt sich im wesentlichen darauf, daß es in einigen Fällen gelungen ist, Doppelverbindungen organischer Halogenverbindungen mit solchen anorganischen Komplexbildnern zu gewinnen[1]), z. B. Verbindungen der Triarylmethylchloride mit Aluminiumchlorid, Antimonpentachlorid, Zinkchlorid, Quecksilberchlorid, Ferrichlorid, Zinntetrachlorid usw. Abgesehen von diesen Fällen, die noch dadurch ausgezeichnet sind, daß das Chlor im Triphenylchlormethan ganz besonders locker gebunden ist, hat man Komplexe dieser (einfachsten) Art kaum isolieren können.

Es ist aber anzunehmen, daß den genannten Doppelverbindungen der Triarylchlormethane analoge, wenn auch weniger stabile Verbindungen anderer organischer Halogenverbindungen entsprechen, und daß die katalytische Wirkung der oben genannten anorganischen Haloide auf solche Doppelverbindungen zurückzuführen ist. Alle diese Haloide sind durch besonders starke Restaffinitäten ausgezeichnet, die sich, ähnlich wie in den anorganischen Komplexen, offenbar auch gegenüber organischen Halogenverbindungen zu betätigen vermögen.

$$RCl + MeCl \rightleftarrows R[MeCl_2]$$

Durch die Komplexbildung wird der Abstand C—Cl vergrößert, was eine Verringerung der Polarisierbarkeit und damit nach Fajans eine verminderte Festigkeit der

[1]) Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 171.

Elektronenbindung zur Folge hat[1]). Die dadurch bewirkte Verringerung der Ionisierungsarbeit könnte zur Dissoziation des Komplexes und damit zum Auftreten von Carboniumionen führen, wie ja auch bei anorganischen Verbindungen die Ionisierungstendenz durch Komplexbildung erhöht wird. Es muß daher für die Kenntnis der genannten katalytischen Wirkung anorganischer Halogenide von Bedeutung sein, festzustellen, ob unter der Einwirkung solcher Halogenide wirklich Carboniumionen auftreten, und gegebenenfalls gar quantitative Angaben darüber zu machen. Der Wert einer solchen Methode wird um so größer sein, je einfacher und durchsichtiger die Versuchsbedingungen geartet sind[2]).

$$R[MeCl_2] \rightleftarrows R^+ + [MeCl_2]^-$$

In einem besonderen Falle dürfte das Auftreten von Carboniumionen aber leicht zu erkennen sein, nämlich dann, wenn man die *Einwirkung komplexbildender anorganischer Haloide auf solche optisch aktive organische Halogenverbindungen* untersucht, die das Halogen am asymmetrischen Kohlenstoffatom tragen. Es ist nämlich zu erwarten, daß die dabei etwa auftretenden Carboniumionen konfigurativ labil sind, da sie nur 3 Valenzen abgesättigt haben, und somit die Voraussetzungen des Tetraedermodells fehlen. In diesem Falle müßte daher Racemisierung eintreten, da bei der Wiedervereinigung der Ionen beide Antipoden gleich begünstigt sind. Der Racemisierungsverlauf, der polarimetrisch leicht zu verfolgen ist, müßte wertvolle Rückschlüsse auf das Komplexbildungsvermögen anorganischer Halogenverbindungen und auf das Verhalten der Komplexe in Lösung gestatten.

---

[1]) Fajans, Naturw. **11**, 165 (1923); vgl. auch Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, 1. Aufl., Bd. II, S. 266.

[2]) Die Zuverlässigkeit und Genauigkeit von Leitsfähigkeitsmessungen, wie sie in neuerer Zeit mehrfach von Wertyporoch [Ph. Ch. (A) 168, 1 (1934); hier auch Angaben der vorhergehenden Arbeiten] angewendet worden sind, erscheinen begrenzt, wenn man berücksichtigt, daß man in gemischten Lösungsmitteln arbeitet, und daß die Menge der vorhandenen Carboniumionen gegenüber dem Katalysator bzw. den undissoziierten Komplexmolekülen sicherlich sehr gering ist.

Als besonders geeignet für diese Versuche erschien das aktive *α-Phenäthylchlorid*, das nach der Methode von Houssa und Kenyon[1]) leicht zugänglich ist.

Bereits die ersten Vorversuche zeigten, daß die zur Komplexbildung besonders befähigten Halogenide Zinntetrachlorid, Quecksilberchlorid, Zinkchlorid schon bei relativ geringer Konzentration starke Racemisierungs-Effekte geben. Damit schienen die vorher ausgeführten Überlegungen über das Auftreten von Carboniumionen und deren räumliche Unbeständigkeit zutreffend; nur mußte noch die von vornherein bestehende Möglichkeit ausgeschlossen werden, daß diese Effekte nicht einfach auf eine Wirkung der Chlorionen der Katalysatoren zurückzuführen sind, wie es Wagner-Jauregg[2]) für den Fall der früher vermuteten Autoracemisierung optisch aktiver Bromide nachgewiesen hat. Kürzlich haben auch Bergmann, Polanyi und Szabo[3]) eine ähnliche Wirkung von Jodionen bei optisch aktiven Jodiden beschrieben.

Fig. 1 zeigt nun völlig eindeutig, daß es sich in dem untersuchten Falle zweifellos nicht um eine Wirkung von Chlorionen handeln kann.

In allen wiedergegebenen 4 Versuchen ist stets dieselbe Menge Chlorionen zugegen. Die nicht komplexbildenden Chloride Chlorwasserstoff, Lithiumchlorid und Tetramethylammoniumchlorid bewirken zwar auch eine geringe Drehungsänderung, die — und das erscheint besonders beweiskräftig — bei allen *quantitativ gleich* ist; dagegen ist Quecksilberchlorid rund 50 mal wirksamer, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß von den 4 Chloriden Quecksilberchlorid das am wenigsten dissoziierte ist. Daß immerhin eine geringe Chlorionenwirkung vorhanden ist, steht in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Wagner-Jauregg und Bergmann. Es ist verständlich, daß der von uns beobachtete Effekt geringer ist, da die *Chloride* weniger reaktionsfähig sind als *Bromide* oder gar *Jodide*. Es mag noch hervorgehoben werden, daß die in Fig. 1 wiedergegebene Wirkung des Quecksilber-

[1]) Soc. **1930**, 2260 (1930). [2]) M. **53/54**, 791 (1929).
[3]) Bergmann, Polanyi u. Szabo, Ph. Ch. (B) **20**, 161 (1933).

chlorids nicht etwa den größten überhaupt beobachteten Effekt darstellt, sondern daß andere Katalysatoren noch enorm viel wirksamer sind. Ein gleichstarker Effekt wird

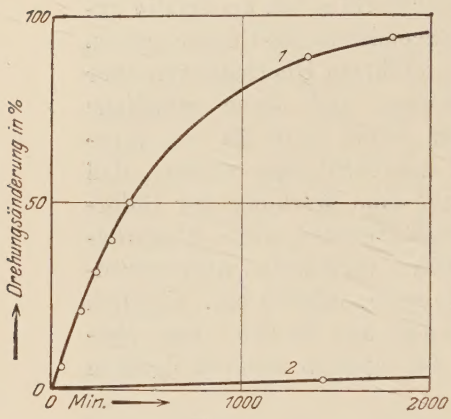


Fig. 1.

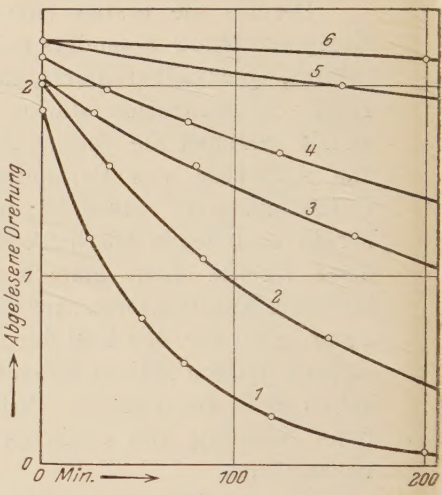


Fig. 2.

Fig. 1. Drehungsänderung[1]) von α-Phenäthylchlorid in absolutem Alkohol unter dem Einfluß von

1. Quecksilberchlorid
2. der in bezug auf Chlorionen äquivalenten Menge Lithiumchlorid, Chlorwasserstoff, Tetramethylammoniumchlorid. ($T = 25°$.)

Fig. 2. Hemmung der racemisierenden Wirkung von Zinkchlorid durch Zusatz von Lithiumchlorid (in Aceton, $T = 25°$).

Kurve 1.	Phenäthylchlorid:	$ZnCl_2$		= 1 : 0,5	Mol
„ 2.	desgl.	: $ZnCl_2$: LiCl		= 1 : 0,5 : 0,2	„
„ 3.	desgl.	: desgl.		= 1 : 0,5 : 0,4	„
„ 4.	desgl.	: desgl.		= 1 : 0,5 : 0,5	„
„ 5.	desgl.	: desgl.		= 1 : 0,5 : 0,6	„
„ 6.	desgl.	: desgl.		= 1 : 0,5 : 0,75	„

z. B. mit einer 10000-mal geringeren Menge von Zinntetrachlorid oder Antimonpentachlorid (in Benzol, vgl. Tab. 7 und 8) erzielt.

In diesem Zusammenhang seien aber gleich noch einige andere Ergebnisse wiedergegeben, die die Annahme einer

[1]) Die hier in Proc. angegebenen Drehungsänderungen sind zur Vereinfachung aus den in Fig. 6 angegebenen, abgelesenen Drehwerten errechnet, um eine andere Erscheinung nicht schon an dieser Stelle diskutieren zu müssen.

Chlorionenwirkung ganz augenfällig ausschließen und zugleich einen besonders schönen Beweis für die Richtigkeit der oben dargelegten Vorstellung von dem Mechanismus der Komplexbildung geben. Es gelingt nämlich, die racemisierende Wirkung des komplexbildenden Katalysators durch Zusatz von Lithiumchlorid fast vollständig aufzuheben. Dieser Effekt ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Dieses Ergebnis besagt zunächst, daß in den Versuchen 6 und 5 bei Anwendung von 1,5 bzw. 1,2 Mol Lithiumchlorid auf 1 Mol Zinkchlorid eine fast völlige Aufhebung der Katalysatorwirkung eingetreten ist, obwohl die Menge der Chlorionen doppelt so groß ist, wie in Versuch 1. Auch mit 0,4 Mol Lithiumchlorid auf 1 Mol Zinkchlorid (Versuch 2) ist noch eine starke Hemmung zu beobachten. Diese Hemmungswirkung läßt sich nur als eine Komplexbildung: Lithiumchlorid–Zinkchlorid deuten, und zwar, wie aus dem Mengenverhältnis hervorgeht, $Li[ZnCl_3]$ und nicht $Li_2[ZnCl_4]$, so daß das Komplexbildungsvermögen des Katalysators erschöpft und damit seine racemisierende Wirkung aufgehoben ist. Der gleiche Effekt wurde bei Quecksilberchlorid auf Zusatz von 2 und 1,5 Mol Lithiumchlorid beobachtet.

Bei den im folgenden darzustellenden Versuchsergebnissen sind zunächst 2 Gesichtspunkte hervorzuheben. Es war einerseits festzustellen, bei welchen der gebräuchlichen anorganischen Chloride nach dieser Methode ein Komplexbildungsvermögen nachweisbar ist und welche graduellen Unterschiede bei den einzelnen Komplexbildnern zu erkennen sind. Andererseits mußte damit gerechnet werden, daß auch den Lösungsmitteln eine gewisse Bedeutung bei dem Ablauf der Racemisierung zukommt. Dieser zweite Punkt konnte möglicherweise geeignet sein, Beziehungen zwischen der Stabilität solcher Komplexe und den Eigenschaften der Lösungsmittel herzustellen. Diese beiden Gesichtspunkte lassen sich bei der Darstellung der Versuchsergebnisse nicht scharf trennen, sie sollen aber zum Schluß gesondert diskutiert werden.

Um den Reaktionsverlauf möglichst einfach und durchsichtig zu gestalten, wurden nur *Chloride* herangezogen.

Als besonders aussichtsreich erschienen *Quecksilberchlorid, Zinkchlorid, Bortrichlorid, Siliciumtetrachlorid, Titantetrachlorid, Zinntetrachlorid, Arsentrichlorid, Antimontrichlorid* und *Antimonpentachlorid.*

Die Versuche wurden im Thermostaten bei 25° (∓ 0,05) ausgeführt, die Konzentration an α-Phenäthylchlorid war immer etwa $^1/_8$-molar (etwa 0,75 g in 15 ccm Lösung). Die angegebene Katalysatorkonzentration bedeutet Anzahl Mol Katalysator pro Mol Phenäthylchlorid. Über Einzelheiten bezüglich der Ausführung der Versuche unterrichtet der praktische Teil.

Die Berechnung der Reaktionskonstanten erfolgte nach der Formel:

$$k = \frac{\log \alpha_1 - \log \alpha_2}{t \,.\, 0{,}4343},$$

da infolge der konstant bleibenden Katalysatorkonzentration der bimolekulare Reaktionsverlauf zu einem monomolekularen entartet.

1. *Quecksilberchlorid.* Die Versuche wurden zunächst in Acetonlösung ausgeführt, weil wegen der großen Lös-

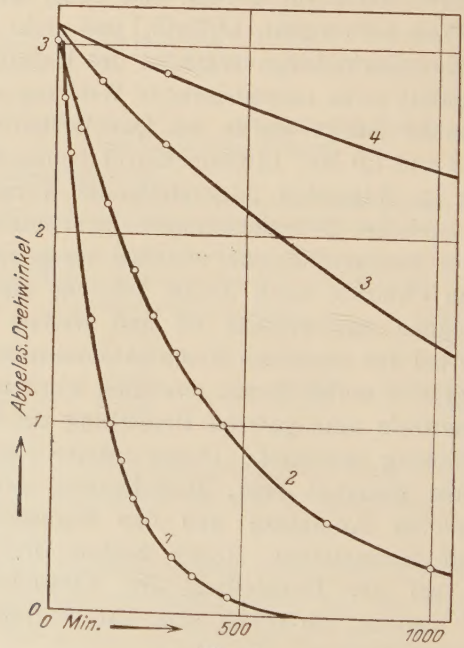


Fig. 3.

	1	2	3	4	
Mole $HgCl_2$	1	0,5	0,2	0,1	($T = 25°$)

lichkeit des Katalysators eine Ausdehnung der Untersuchung über einen großen Konzentrationsbereich möglich war. Ein gewisser Nachteil dieses Lösungsmittels mußte allerdings darin erblickt werden, daß Ketone dazu neigen, mit Metallchloriden Carbonyladditionsverbindungen [1]) zu geben (vgl. dazu S. 24).

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit des Racemisierungsverlaufs von der Konzentration des Katalysators.

Die Kurven geben einen monomolekularen Reaktionsverlauf wieder, was auch durch die im praktischen Teil wiedergegebenen Reaktionskonstanten belegt wird. Die Konstanten für die angegebenen Konzentrationen bei 25° sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Mol $HgCl_2$ pro Mol Phenäthylchlorid	1,0	0,75	0,5	0,2	0,1
k	0,0073	0,0044	0,0025	0,00068	0,00025

Die Zahlen zeigen das auffällige Ergebnis, daß die Konstanten nicht proportional der Konzentration wachsen, sondern daß mit einer Verdoppelung der Katalysatormenge etwa eine Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit erzielt wird. Diese Beobachtung kehrt übrigens bei allen Versuchen wieder, nur daß der Grad der Konzentrationsabhängigkeit nach Katalysator und Lösungsmittel wechselt und im allgemeinen ein sehr viel größerer ist.

Diese anormale Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit verläuft völlig gesetzmäßig, was man erkennt, wenn man in einem Koordinatensystem die *Logarithmen* der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die *Logarithmen* der Katalysatorkonzentrationen aufträgt. Man erhält dabei in allen untersuchten Fällen eine *Gerade.* In Fig. 4, die außer den Werten von Quecksilberchlorid–Aceton noch einige andere zeigt, sind die Werte von Tab. 1 eingezeichnet und ergeben die Gerade 2. $T = 25°$.

Wir haben es also mit einer Funktion der Formel

$$\log c = \log a + \frac{1}{n} \log k$$

zu tun, wobei c die Konzentration des Katalysators (Anzahl Mol pro Mol Phenäthylchlorid) und a eine Konstante darstellt, die durch den

[1]) Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 91.

Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse (bezogen auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1) gegeben ist. Der Wert $1/n$, der gleichfalls konstant ist, stellt den Tangens des Neigungswinkels φ

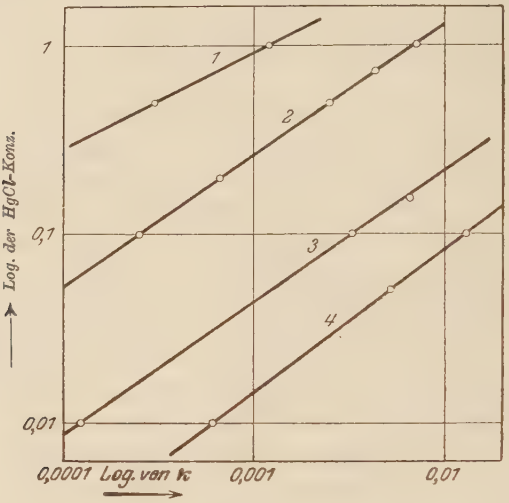


Fig. 4.

1. Essigester, 2. Aceton, 3. Nitrobenzol, 4. Nitromethan.

der Geraden gegen die Abszissenachse dar, kann also wie a aus der Figur direkt abgelesen werden, wie auch aus Fig. 8 ersichtlich ist.

Formt man obige Gleichung um, so erhält man

$$c = a \cdot k^{\frac{1}{n}}; \; k = \left(\frac{c}{a}\right)^{n}.$$

Mit Hilfe dieser Funktion kann man aus den experimentell ermittelten Werten von a und $1/n$ die zu *beliebigen* Katalysatorkonzentrationen gehörenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten errechnen. In Tab. 9 werden die a-Werte und Neigungswinkel φ für die untersuchten Katalysatoren und Lösungsmittel angegeben und anschließend deren Bedeutung diskutiert.

In Tab. 2 sind für den Fall Quecksilberchlorid–Aceton die aus der Funktion errechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten den im Experiment gefundenen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Versuchs-

fehler vollkommen befriedigend und beweist die Gültigkeit der angegebenen Beziehung.

Tabelle 2.

c	k_1 (ber.)	k_2 (gef.)
1,0	0,0073	0,0074
0,75	0,0047	0,0044
0,5	0,0025	0,0025
0,2	0,00067	0,00068
0,1	0,00024	0,00025

Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel unterrichtet Fig. 5.

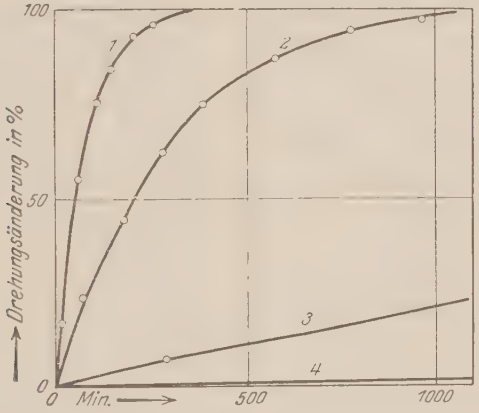


Fig. 5.
Racemisierung von α-Phenäthylchlorid mit 0,1 Mol Quecksilberchlorid.
1. Nitromethan, 2. Nitrobenzol, 3. Aceton, 4. Essigester[1]).
($T = 25°$.)

In die Figur wurden die Werte für Äther nicht aufgenommen, da die Reaktionsgeschwindigkeit zwar meßbar, aber noch etwa 4-mal kleiner als in Essigester ist. Weitere direkt gemessene Reaktionskonstanten zeigt die Tab. 3.

Die wiedergegebenen Daten (Tab. 3) zeigen, daß die Wirksamkeit des Katalysators in höchstem Maße von der Natur

[1]) Der Wert für Essigester ist aus Messungen bei höherer Konzentration nach der angegebenen Funktion errechnet.

Tabelle 3.

Mol $HgCl_2$ pro Mol Phenäthylchlorid	1	0,75	0,5	0,4	0,2	0,15	0,1	0,05	0,038	0,025	0,01
Benzol									0,000047	0,00002	
Äther				0,000075							
Essigester	0,0012		0,00031								
Eisessig					0,00046		0,00021				
Aceton	0,0073	0,0044	0,0025		0,00068		0,00025				
Nitrobenzol						0,0066	0,0032				0,00012
Nitromethan							0,013	0,0052			0,00061

Tabelle 4.

Mol $ZnCl_2$ pro Mol Phenäthylchlorid	0,7	0,5	0,3	0,15	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,003	0,001
Essigester	0,032	0,018	0,0023		0,00024						
Eisessig				0,016	0,0096	0,0028					
Aceton	0,039	0,017	0,0066		0,00083						
Nitrobenzol								1,13		0,042	0,0041
Nitromethan							(0,071)	(0,013)	(0,0014)		

des Lösungsmittels abhängig ist. Die Racemisierung verläuft in Aceton rund 50-mal langsamer als in Nitromethan; in Äther, auf die gleiche Katalysatorkonzentration berechnet, mehr als 1000-mal langsamer. Es ist eine gewisse Parallelität mit den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel zu erkennen in dem Sinne, daß mit zunehmender Dielektrizitätskonstante die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt. Eine völlige Übereinstimmung ist jedoch nicht vorhanden und war nach den Untersuchungen von Meerwein[1]) auch nicht zu erwarten. Wie später (S. 23) ausgeführt wird, spielen außer der Dielektrizitätskonstante auch noch andere Eigenschaften des Lösungsmittels eine Rolle. So erklärt es sich, daß bei einigen der im Folgenden zu behandelnden Katalysatoren die hier angedeutete Parallelität sich noch stärker verwischt, oder der Effekt gar völlig umgekehrt.

Die beschriebene, wenn auch nur unklare Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels forderte zu Versuchen mit Lösungsmitteln von extrem hoher Dielektrizitätskonstante auf, da hierbei ein ganz besonders starker Effekt erwartet, oder gar mit der Möglichkeit einer *Racemisierung ohne Katalysator* gerechnet werden konnte. Leider mußte von der Verwendung von Blausäure (DK = 95) Abstand genommen werden, da ein Austausch zwischen Chlor und Cyan wahrscheinlich war.

Bei der Verwendung von *Ameisensäure* mit der DK 59 als Lösungsmittel ergab sich nun die interessante Feststellung, daß tatsächlich *ohne Katalysator* sehr rasche Racemisierung eintritt[2]). Die Racemisierung ist bei 25° in etwa 10 Minuten beendet ($k = 0{,}20$). Auffälligerweise ist hier ein Zusatz von *Quecksilberchlorid ohne Einfluß* auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir haben uns mit aller Sorgfalt davon überzeugt, daß die verwendete Ameisensäure weder mit katalytisch wirkenden Substanzen verunreinigt war,

---

[1]) Meerwein u. Montfort, A. 435, 207 (1924).

[2]) Inzwischen ist der gleiche Effekt in flüssigem Schwefeldioxyd von Bergmann u. Polanyi, Naturwiss. 21, 78 (1933) belegt worden.

noch daß die Racemisierung etwa auf eine chemische Umsetzung zurückzuführen ist.

Bei den Versuchen mit *Alkohol* als Lösungsmittel wurde die zunächst unerklärliche Beobachtung gemacht, daß im Laufe der Reaktion der Drehwert nicht auf Null abfällt, sondern daß eine *Umkehrung* des Drehsinns stattfindet. Die gleiche Erscheinung gibt auch Zinkchlorid, nur daß die Drehungsabnahme langsamer erfolgt und der Grad der Umkehrung etwas höher ist. Diese Ergebnisse sind in Fig. 6 wiedergegeben. Der Einfluß von Chlorionen gibt sich auch hier wieder in einer nur sehr geringen Einwirkung auf die Drehungsänderung zu erkennen.

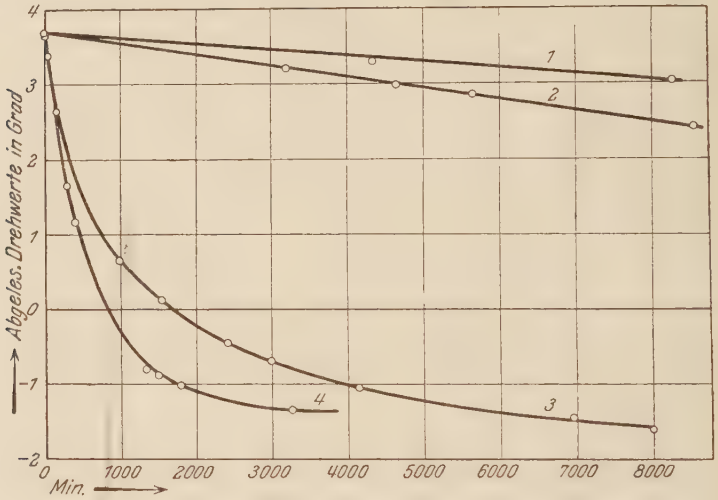


Fig. 6 [1]).

Drehungsänderung von α-Phenäthylchlorid in absolutem Alkohol.
1. Ohne Zusatz, 2. mit 1 Mol LiCl, HCl od. Tetramethylammoniumchlorid,
3. mit 0,5 Mol $ZnCl_2$, 4. mit 0,5 Mol $HgCl_2$. ($T = 25°$.)

Die präparative Aufarbeitung eines Ansatzes zeigte, daß die Umkehrung auf einen Verätherungsvorgang zurück-

[1]) Aus diesen Kurven, die die direkt abgelesenen Drehwerte angeben, sind die in Fig. 1 wiedergegebenen Kurven errechnet, da zur Vereinfachung der Übersicht auf diese Besonderheit eingangs nicht schon eingegangen werden sollte.

zuführen ist, der zu einem Äther mit entgegengesetztem Drehsinn führt. Wir haben uns davon überzeugt, daß dieser Vorgang, ebenso wie die Racemisierung durch den Katalysator enorm beschleunigt wird[1]). Die Geschwindigkeit der Verätherung wurde in der Weise bestimmt, daß in etwa 0,3 molaren alkoholischen Lösungen von inaktivem Phenäthylchlorid mit und ohne Zusatz von Quecksilberchlorid die entstehende Salzsäure durch alkalimetrische Titration verfolgt wurde. Diese Messung gibt den Verlauf der Verätherung zwar nicht ganz exakt wieder, da ein Teil der auftretenden Salzsäure zu Äthylchlorid umgesetzt wird[2]), sie läßt aber völlig eindeutig erkennen, daß die Verätherung durch Quecksilberchlorid enorm beschleunigt wird. Zu der Zeit, wo mit 0,5 Mol Quecksilberchlorid pro Mol Phenäthylchlorid die Verätherung bereits quantitativ beendet ist, hat die Umsetzung *ohne* Katalysator erst 5 Proc. Äther geliefert. Die gleiche Beschleunigung gibt auch Zinkchlorid, während durch Zusatz von 1 Mol Lithiumchlorid die Reaktion nicht beeinflußt wird. Die aus der Fig. 6 ersichtliche Wirkung der Chlorionen ist also auf eine schwache Begünstigung der Racemisierung beschränkt und ist ohne Einfluß auf die Verätherung.

2. *Zinkchlorid.* Die beim Quecksilberchlorid beschriebene starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration ist beim Zinkchlorid in noch höherem Maße zu beobachten.

Bei der Untersuchung in *Nitrobenzol* und *Nitromethan* trat zum erstenmal eine anormale Erscheinung auf, die sich bei den folgenden Katalysatoren, bei den gleichen Lösungsmitteln wie auch gelegentlich bei Chloroform wiederholt: die Reaktionskonstanten fallen mit fortschreitender Reaktion mehr oder minder stark ab. Trotz größter Sorgfalt bei der Reinigung der Lösungsmittel und Katalysatoren gelang es nicht, eine befriedigende Konstanz des Reaktionsverlaufes zu erzielen. Diese Unregelmäßigkeit scheint darauf zurückzuführen zu sein, daß durch eine noch nicht zu erklärende Nebenreaktion ein Teil des Katalysators

---

[1]) Der Einfluß komplexbildender Katalysatoren auf die Umsetzung von Halogenalkylen mit Alkoholen wird weiter untersucht.

[2]) Diese Reaktion ist kinetisch von Cain Ph. Ch. **12**, 751 (1893) untersucht worden, vgl. auch Kailan, A. **351**, 188 (1907).

verbraucht wird, was besonders aus der verringerten Reaktionsfähigkeit gealterter Katalysatorlösungen geschlossen werden muß (vgl. Antimonpentachlorid-Nitromethan).

In diesen Fällen stellen die angegebenen Reaktionskonstanten Mittelwerte der Ablesungen bis zur ersten Halbwertszeit dar. Diese Werte, die nur größenordnungsmäßig einwandfrei sind, sind in allen Fällen durch Klammern ( ) gekennzeichnet.

Tab. 4 (S. 10) gibt die Reaktionskonstanten für die Racemisierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Konzentration des Katalysators.

3. *Bortrichlorid* erwies sich als noch reaktionsfähiger als die beiden vorher untersuchten Katalysatoren, auch ist die Konzentrationsabhängigkeit noch wesentlich größer. Die Untersuchung wurde auf die Lösungsmittel *Benzol* und *Nitrobenzol* beschränkt.

Tab. 5 gibt die Reaktionskonstanten.

Tabelle 5.

Mol BCl_3 pro Mol Phenäthylchlorid	0,05	0,04	0,03
Benzol	0,28		0,067
Nitrobenzol		0,30	(0,004)

4. *Siliciumtetrachlorid.* Versuche mit 0,5 Mol Siliciumtetrachlorid in Nitrobenzol und 2,4 Mol in Benzol ergaben innerhalb 24 Stunden keine Drehungsänderung.

5. *Titantetrachlorid.* Als indifferentes Lösungsmittel kam nur *Chloroform* in Betracht.

Die Konstanten zeigen keinen Gang; die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist hier die größte von allen beobachteten (vgl. Tab. 6).

Tabelle 6.

Mol $TiCl_4$ pro Mol Phenäthylchlorid	0,3	0,25	0,2
K	0,042	0,0014	0,00016

6. *Zinntetrachlorid.* Als Lösungsmittel wurden Benzol, Nitrobenzol, Nitromethan und Chloroform benutzt. Die

Racemisierung verläuft in *Benzol* etwa 10-mal schneller als bei der gleichen Katalysatorkonzentration (0,001 Mol) in *Nitrobenzol*. Wir haben hier ein Beispiel für die auf S. 11 angegebene gelegentliche Umkehrung der Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und Reaktionsgeschwindigkeit. Da Zinntetrachlorid derartig aktiv ist, daß schon Mengen von 0,1 mg in 15 ccm Lösung starke Racemisierungseffekte hervorrufen, ist es verständlich, daß die geringsten Mengen Fremdkörper, die mit dem Katalysator reagieren können, den Reaktionsverlauf stark beeinflussen. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind daher auch nicht exakt reproduzierbar: es wurden z. B. mit 5 verschiedenen Benzolsorten für dieselben Katalysatorkonzentrationen Konstanten erhalten, die zwischen 0,0025 und 0,011 schwanken. Die Werte sind aber immerhin *größenordnungsmäßig* reproduzierbar. Die Versuche mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen wurden gleichzeitig und mit dem gleichen Lösungsmittel ausgeführt.

Bei den Messungen in Nitrobenzol, Chloroform und Nitromethan fallen die Konstanten [gekennzeichnet durch ( )] ab; hier gilt das schon bei Zinkchlorid Gesagte (vgl. Tab. 7).

Tabelle 7.

Mol $SnCl_4$ pro Mol Phenäthylchlorid	0,08	0,075	0,05	0,01	0,005	0,001	0,0001
Benzol . . .						0,022	0,0013
Äther . . .		0,020					
Chloroform . .	0,019		(0,0042)				
Nitrobenzol . .				0,85	(0,13)	(0,0025)	
Nitromethan .			0,33	(0,0015)		(0,00002)	

7. *Arsentrichlorid.* Versuche mit 1,63 Mol in Benzol und *0,1 Mol* in Nitrobenzol ergaben innerhalb 24 Stunden keine Änderung der Drehung.

8. *Antimonpentachlorid* ist der aktivste der untersuchten Katalysatoren. In Benzol beträgt die Halbwertszeit mit $^1/_{20\,000}$ Mol (= 0,08 mg Antimonpentachlorid in 15 ccm Lösung) etwa 24 Stunden. Wie bei Zinntetrachlorid wirken auch

hier die geringsten Spuren von Verunreinigung stark auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Werte in Benzol schwankten bei den verschiedenen Benzolsorten bei der gleichen Katalysatorkonzentration zwischen 0,018 und 0,0036, sind also wieder nur größenordnungsmäßig reproduzierbar. In Chloroform fallen die Konstanten stark ab, desgleichen in Nitrobenzol und Nitromethan.

Zur Klärung der Ursache für den Abfall der Konstanten wurde einerseits ein Versuch mit einer ganz frischen Lösung von Antimonpentachlorid in Nitromethan angesetzt, andererseits mit einem anderen Teil *derselben* Katalysatorlösung, nachdem sie 24 Stunden gestanden hatte. Dabei wurde die Vermutung, daß durch eine noch nicht zu erklärende Nebenreaktion die Aktivität des Katalysators mit der Zeit abnimmt, bestätigt. Die aus den Werten bis zur Halbwertszeit errechneten mittleren Konstanten betragen für

Versuch I 0,01, Versuch II 0,002.

Es erhellt aus diesem Versuch die nicht exakte Reproduzierbarkeit der Versuche und die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den zeitlichen Bedingungen, unter denen gearbeitet wird. Die oben aufgestellte empirische Funktion $c = \left(\frac{a}{k}\right)^n$ ist selbstverständlich für alle diese Versuche mit abfallenden Konstanten nur bedingt anwendbar.

Tabelle 8.

Mol $SbCl_5$ pro Mol Phenäthylchlorid	0,1	0,085	0,07	0,05	0,01
Benzol					
Chloroform	(0,027)		(0,0037)		
Nitrobenzol					(0,045)
Nitromethan		(0,005)	(0,0036)	(0,0012)	(0,00003)

Mol $SbCl_5$ pro Mol Phenäthylchlorid	0,008	0,005	0,0004	0,0002	0,0001
Benzol			0,22	0,061	0,018
Chloroform					
Nitrobenzol	(0,0035)	(0,00043)			
Nitromethan					

9. *Antimontrichlorid.* Im Gegensatz zu dem enorm wirksamen Antimonpentachlorid besitzt Antimontrichlorid eine verhältnismäßig

geringe Aktivität. Es zeigte außerdem ein von allen übrigen Katalysatoren unterschiedliches, bisher noch völlig unerklärliches Verhalten: die Reaktion gehorcht hier sowohl in Benzol, wie in Nitrobenzol *nicht* einem molekularen Gesetz. Wir haben die Untersuchung zuerst mit Kahlbaumschem, dann mit besonders reinem, selbst hergestellten Antimontrichlorid durchgeführt. In beiden Fällen wurde die gleiche Anomalie gefunden.

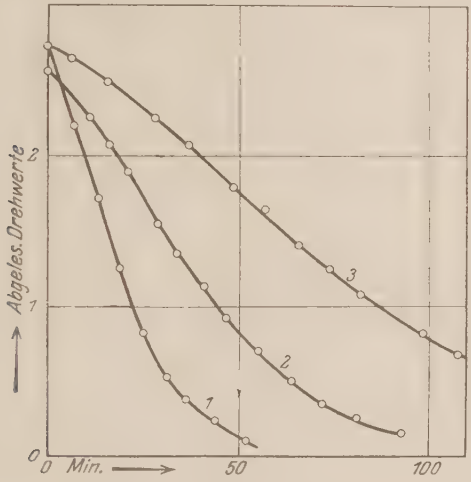


Fig. 7.

Racemisierung von α-Phenäthylchlorid in Benzol.

1. 1,1 Mol $SbCl_5$, 2. 0,7 Mol $SbCl_5$, 3. 0,4 Mol. ($T = 25°$.)

Der Verlauf der Kurven besagt, daß auffälligerweise zu Anfang der Reaktion die Geschwindigkeit ziemlich stark ansteigt. Es erweckt den Eindruck, als ob die Katalysatoraktivität zu Beginn der Reaktion langsam anwächst. Eine Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

Temperaturabhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurden nur einige orientierende Messungen ausgeführt, bei welchen besonderer Wert darauf gelegt wurde, daß nur solche Fälle herangezogen wurden, die sich als besonders sicher reproduzierbar erwiesen.

Tabelle 9.

Temperaturkoeffizienten katalytischer Racemisierung von α-Phenäthylchlorid zwischen 25° und 35°.

Aceton	Quecksilberchlorid				
	1 Mol		0,5 Mol		Temp.-Koeff.
	25°	35°	25°	35°	
K	0,0073	0,019	0,0025	0,0067	2,6
Nitrobenzol	0,15 Mol		0,1 Mol		
	25°	25°	25°	35°	
K	0,0066	0,016	0,0032	0,0075	2,4
Aceton	Zinkchlorid				
	0,5 Mol		0,3 Mol		
	25°	35°	25°	35°	
K	0,017	0,064	0,0066	0,027	4,0

Der Temperaturkoeffizient schwankt in den untersuchten Fällen zwischen 2 und 4. Im Hinblick auf gewisse theoretische Beziehungen zwischen Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsenergie, die möglicherweise einen Schluß auf die Stabilität dieser Komplexe zuläßt, sollen diese Untersuchungen weitergeführt werden.

Zusammenfassende Darstellung der Versuchsergebnisse.

Die in den vorher gegebenen Tabellen dargestellten Versuchsergebnisse lassen sich vielfach nicht direkt miteinander vergleichen, da die angewendeten Katalysatormengen untereinander bis zur Größenordnung von 4 Zehnerpotenzen abweichen.

Eine *Messung* bei gleichen Konzentrationen war in vielen Fällen nicht möglich, da einerseits die Löslichkeit mancher Katalysatoren beschränkt ist, andererseits die Konzentrationen auch so gehalten werden mußten, daß die Drehungsänderungen bequem ablesbar sind. Wie eingangs schon dargetan, besteht zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und

Katalysatorkonzentration eine gesetzmäßige Beziehung, die durch den Ausdruck $k = \left(\frac{c}{a}\right)^n$ wiedergegeben wird. Es läßt sich natürlich nicht mit Sicherheit sagen, ob außerhalb der untersuchten Konzentrationen die Beziehung unverändert gilt, es ist sogar anzunehmen, daß bei einer bestimmten, sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit ein Grenzwert liegen muß, der nicht überschritten werden kann. Dieser Grenzwert könnte gegeben sein durch die Geschwindigkeit der *Molekülbewegung* in den einzelnen Lösungsmitteln oder durch die Geschwindigkeit der *elektrolytischen Dissoziation des Komplexes.*

Immerhin ist die Gültigkeit dieser Funktion innerhalb eines Konzentrationsbereiches von 4 Zehnerpotenzen und eines Geschwindigkeitsbereiches von 3 Zehnerpotenzen nachgewiesen. Man kann daher, abgesehen von extremen Fällen, mit Hilfe dieser Funktion Reaktionsgeschwindigkeiten berechnen, die der *direkten* Messung nicht mehr zugänglich sind und Geschwindigkeitsunterschiede auch bei solchen Reaktionen angeben, die man üblicherweise als zeitlose oder momentane Reaktionen zu bezeichnen gewohnt ist. Für abnorm hohe Geschwindigkeiten kann die vorher angedeutete Einschränkung gelten, die Zahlen haben dann nur orientierenden Wert.

Für die ausgeführten Messungen haben die in der Funktion angegebenen Größen a und φ die in Tab. 10 zusammengestellten Werte.

Tabelle 10.

	Benzol		Chloroform		Essigester		Eisessig		Aceton		Nitrobenzol		Nitromethan	
	a	φ	a	φ	a	φ	a	φ	a	φ	a	φ	a	φ
$HgCl_2$	3,9	25			31	27	122	40	28	34	4,5	34	2,2	36
$ZnCl_2$					2,1	18	2,0	32	3,4	26	0,014	24	0,05	19
BCl_3	0,07	18									0,04	4		
$TiCl_4$			0,4	4										
$SnCl_4$	0,021	38	0,35	20							0,012	23	0,07	16
$SbCl_5$	0,0009	28	0,22	12							0,02	10	0,75	22

Die angegebenen a-Werte der Funktion sind im doppeltlogarithmischen System gegeben durch die Schnittpunkte

der Geraden mit der Ordinatenachse (bezogen auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1). Sie bedeuten also diejenige Konzentration der Katalysatoren, die gerade die Reaktionskonstante 1 ergeben würden. Diese Zahlen sind also gewissermaßen ein Ausdruck für die Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren, derart, daß der kleinste a-Wert der höchsten Aktivität entspricht. Wie Tab. 10 zeigt, lassen sich die Katalysatoren jedoch nicht ohne weiteres nach ihrer Aktivität in eine bestimmte Reihenfolge einordnen, da diese auch weitgehend von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist. Wohl aber kann man für ein bestimmtes Lösungsmittel eine solche Reihenfolge aufstellen.

Die durch die Größe des Winkels φ ausgedrückte Neigung der Geraden gegen die Abszissenachse gibt die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Sie sagt aus, daß mit kleiner werdendem Winkel die Konzentrationsabhängigkeit stark steigt. Zur Vervollständigung von Fig. 4 gibt Fig. 8 noch einige Geraden, die sich durch verschiedene Neigungswinkel auszeichnen.

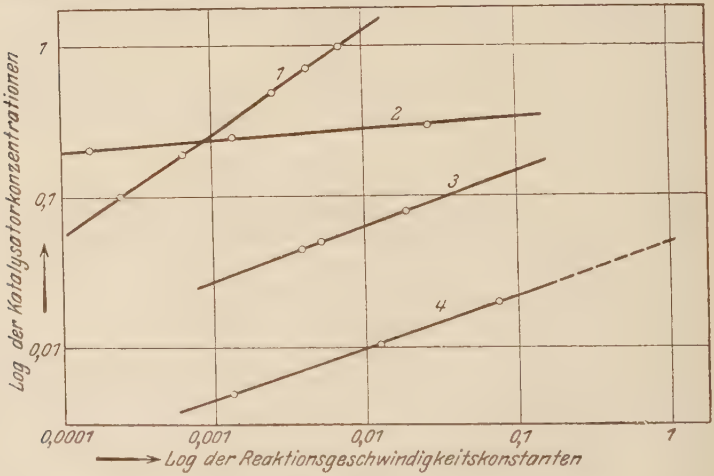


Fig. 8.

1. Quecksilberchlorid–Aceton, 3. Zinntetrachlorid–Chloroform,
2. Titantetrachlorid–Chloroform, 4. Zinkchlorid–Nitromethan.
($T = 25°$.)

Wie stark die Auswirkung der verschiedenartigen Konzentrationsabhängigkeit sein kann, zeigt die Tab. 11.

Tabelle 11.

	Benzol	Chloroform	Aceton
$HgCl_2$ . . .	33 Stunden *17 Minuten*		46 Stunden *94 Minuten*
$TiCl_4$. . . .		10000 Jahre *1/10000 Sekunde*	
$SnCl_4$ . . .	6 Sekunden *0,3 Sekunden*	22 Minuten *2 Sekunden*	

Aus der empirischen Funktion errechnete Halbwertszeiten für die Racemisierung von α-Phenäthylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln. 1. Auf 0,1 Mol, 2. auf 1 Mol Katalysator berechnet (kursiv gedruckt).

Danach ist bei einer Konzentration von 0,1 Mol Katalysator pro Mol Phenäthylchlorid Zinntetrachlorid in Benzol am wirksamsten, Titantetrachlorid in Chloroform praktisch wirkungslos. Bei einer Konzentration von 1 Mol Katalysator steigt die Aktivität von Titantetrachlorid so enorm an, das es jetzt der bei weitem wirksamste Katalysator ist. Dieser Effekt ist so überraschend, daß er nur mit Vorbehalt wiedergegeben und durch weitere Versuche kontrolliert werden soll. Es sei jedoch daran erinnert, daß auch bei anderen Katalysatoren ähnliche, wenn auch nicht so extreme Beobachtungen vorliegen. Manche Katalysatoren können ja sogar — je nach der Konzentration — beschleunigend oder verzögernd wirken, wie dies besonders bei Autoxydationen bekannt ist.

Mit der Temperatur ändert sich die Konzentrationsabhängigkeit nicht, es tritt lediglich eine Parallelverschiebung der Geraden im doppeltlogarithmischen System ein.

Siliciumtetrachlorid und Arsentrichlorid wirkten auch bei relativ hohen Konzentrationen (1,6 bzw. 2,4 Mol) nicht racemisierend. Dies steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen Meerwein und Bersin[1]) über die Fähigkeit gewisser Alkoholate zur Komplexbildung. Meerwein konnte nämlich zeigen, daß die Alkoholate von Aluminium,

[1]) A. 476, 113 (1929).

Zink, Bor, Zinn, Titan, 3- und 5-wertigem Antimon befähigt sind, Alkalialkoholate zu relativ stabilen Komplexen zu addieren nach dem Schema:

$$Me(OC_2H_5) + KOC_2H_5 = K[Me(OC_2H_5)_2],$$

während Orthokieselsäureester und Orthoarsenigsäureester nicht dazu befähigt sind.

Dieses Verhalten stellt eine vollkommene Parallele zu der die Racemisierung bewirkenden Komplexbildung der entsprechenden Chloride dar, die man sich ganz analog vorzustellen hat.

$$MeCl + RCl = R[MeCl_2].$$

Theoretische Deutung der Versuchsergebnisse.

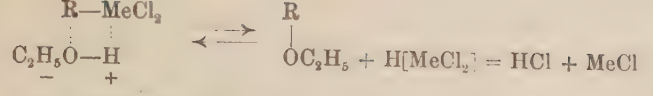
Nach den Versuchsergebnissen muß als gesichert gelten, daß der untersuchte Racemisierungsvorgang durch Komplexbildung hervorgerufen wird. Wir stellen uns diesen Vorgang so vor:

$$RCl + MeCl \overset{I}{\rightleftarrows} RCl\cdots MeCl \overset{II}{\rightleftarrows} R[MeCl_2] \overset{III}{\rightleftarrows} R^+ + [MeCl_2]^-.$$

Durch Addition polarer Gruppen (I) entsteht eine Assoziationsverbindung, die sich zu dem eigentlichen Komplex stabilisiert (II). Die Komplexbildung bewirkt eine Erniedrigung der Ionisierungsenergie, hervorgerufen durch eine Vergrößerung der Abstände und eine Verkleinerung der Polarisierbarkeit[1]). Damit ist die Möglichkeit zur *Dissoziation* (III) des Komplexes in Ionen gegeben, die sich an der fortschreitenden Racemisierung zu erkennen gibt. Daß nicht etwa schon die Komplexbildung (II) selbst zur Racemisierung führt, ergibt sich daraus, daß bei der katalytisch beschleunigten Alkoholyse des Phenäthylchlorids ein optisch aktiver Äther erhalten wird (vgl. S. 12). Dieser Vorgang ist so zu verstehen, daß die Reaktionsfähigkeit des Phenäthylchlorids durch Komplexbildung stark erhöht wird *unter Aufrechterhaltung der Konfiguration.* Wir stellen uns den Vorgang der Verätherung so vor, daß die durch Komplexbildung bewirkte Vergrößerung *des Dipolmoments* eine Addition polarer Gruppen ermöglicht, die zur Umsetzung führt:

---

[1]) Hückel. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, I. Aufl., 2, 266 (1931).



Selbstverständlich läuft neben dieser Verätherung auch Racemisierung einher, so daß der erhaltene Äther nicht optisch rein ist. Daß die Verätherung nicht als *Ionen*reaktion abläuft, folgt daraus, daß der Äther dann inaktiv sein müßte.

Welche in der oben angegebenen Reaktionsfolge die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist, ergibt die folgende Überlegung:

Von den Reaktionen I, II und III wird III als rein elektrolytische Dissoziation unmeßbar schnell verlaufen; sie kann daher keinesfalls die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion sein. Dem scheint allerdings die Tatsache zu widersprechen, daß die Racemisierung in Ameisensäure *ohne Katalysator* mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt. Man wird diesen Vorgang aber wohl *nicht als glatte Dissoziation*, sondern so aufzufassen haben, daß hier durch die Dipole des Lösungsmittels eine Polarisation der Kohlenstoff–Chlor-Bindung bewirkt wird, die erst zu einer dissoziationsfähigen Bindung führt[1]). Man mißt demnach in diesem Falle nicht etwa die Geschwindigkeit der elektrolytischen Dissoziation, sondern die *Geschwindigkeit des Überganges der homöopolaren* C—Cl-Bindung *in eine heteropolare.*

Wir glauben auch, daß die von Bergmann und Polanyi[2]) gemessene Racemisierungsgeschwindigkeit von Phenäthylchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd nicht, wie diese annehmen, die Geschwindigkeit der elektrolytischen Dissoziation darstellt, sondern entsprechend zu erklären ist.

Als geschwindigkeitsbestimmende (langsamste) Reaktion muß daher I oder II in Frage kommen. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Wir glauben jedoch, daß es I ist, da die Stabilisierung der Assoziationsverbindung sicherlich sehr rasch verläuft. Die gemessene Geschwindigkeit wäre demnach die der Komplexbildung. Sie gibt direkt ein Maß für die Stärke des Komplexbildungsvermögens (die Aktivität) des Katalysators.

Der Lösungsmitteleffekt erklärt sich auch nicht aus einer Beeinflussung der Dissoziation des Komplexes, sondern 1. als eine Beeinflussung der *Einstellung* des Gleichgewichtes I und 2. als Benach-

---

[1]) Man kann als Einwand wohl nicht geltend machen, daß die geringe Geschwindigkeit sich mit einem *minimalen Dissoziationsgrad* erklärt, da *echte* Ionenreaktionen auch dann unmeßbar schnell verlaufen, wenn die Reaktionspartner nur äußerst gering dissoziiert sind.

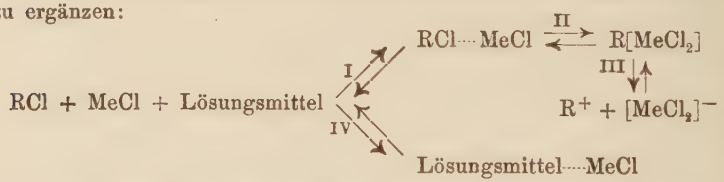
[2]) Bergmann u. Polanyi, Naturwiss. 21, 378 (1933).

teiligung der Reaktion I dadurch, daß durch Assoziation des Katalysators mit polaren Gruppen des Lösungsmittels der Katalysator teilweise abgefangen wird. Solche Molekularverbindungen sind ja mehrfach in Form von Ätheraten, Additionsverbindungen der Carbonylgruppe, aromatischer Nitroverbindungen usw. mit den Komplexbildnern nachgewiesen worden. Es handelt sich also um ein weiteres Gleichgewicht IV:

$$MeCl + \text{Lösungsmittel} \rightleftharpoons \text{Additionsverbindung (IV)}.$$

Dieses konkurriert mit Gleichgewicht I, dem daher nur ein Teil des Katalysators zur Verfügung steht. Das Verhältnis der konkurrierenden Reaktionen scheint bei den starken Komplexbildnern stark zugunsten der Additionsverbindung MeCl-Lösungsmittel verschoben zu sein.

Das vorher angegebene Reaktionsschema ist also folgendermaßen zu ergänzen:



Der exakte Nachweis für das Auftreten der genannten Komplexverbindungen erscheint auch für die Auffassung des Verlaufs der Friedel-Craftsschen Reaktion von einer gewissen Bedeutung. Da Komplexe auch mit solchen Katalysatoren entstehen, die keine Friedel-Craftssche Reaktion hervorrufen, muß angenommen werden, daß für den Ablauf der genannten Reaktion eine solche Komplexbildung eine *notwendige*, aber nicht *ausreichende* Voraussetzung bildet, und daß bei der Friedel-Craftsschen Reaktion außer dieser Aktivierung der Halogenverbindung auch eine Beeinflussung der reagierenden Doppelbindung statthaben muß.

Praktischer Teil.

Darstellung des opt.-akt. α-Phenäthylchlorids. Das Verfahren von Houssa und Kenyon[1]) und Ott[2]) wurde insofern modifiziert, als die optisch aktiven sauren Phtalester zur Reinigung noch im gleichen Gewicht Chloroform gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volumen Ligroin versetzt wurde. Aus diesem Gemisch scheidet sich inaktiver saurer Ester in Krystallform ab, während der aktive saure Ester in Lösung bleibt. Nach dem Abfiltrieren der Krystalle und dem Abdunsten des Chloroform-Ligroin-Gemisches bleibt der aktive saure Ester in Form eines Öles zurück.

Aus dem aktiven Carbinol wurde das aktive Chlorid nach Mc Kenzie und Clough[3]) gewonnen.

[1]) Soc. **1930**, 2260 (1930). [2]) B. **61**, 2139 (1928).
[3]) Am. Soc. **103**, 694 (1913).

Die Lösungsmittel. Alle benutzten Lösungsmittel waren die reinsten im Handel erhältlichen; sie wurden aus Schliffapparaturen destilliert. Es wurde nur jeweils ein konstant siedender Mittellauf verwendet.

Aceton wurde nach der Vorschrift von Conant und Kirner[1]) gereinigt. *Abs. Alkohol* wurde einige Stunden über mit Jod und Quecksilberchlorid aktiviertem Magnesium gekocht und destilliert. *Nitrobenzol* wurde mehrere Stunden mit Calciumchlorid auf dem Wasserbad erhitzt und i. V. destilliert. *Nitromethan* wurde einige Stunden über Calciumchlorid getrocknet, dann über wenig Quecksilberoxyd destilliert. *Chloroform* wurde mehrere Tage über Calciumchlorid getrocknet und destilliert.

Für die Racemisierungsversuche in *Ameisensäure* wurde reinste wasserfreie Ameisensäure „Kahlbaum", desgleichen „Merck" verwendet.

Beide Säuren wurden zuerst direkt benutzt, dann eine geringe Mittelfraktion, die durch Destillation aus einer Schliffapparatur gewonnen wurde. In allen Fällen stimmten die Konstanten völlig überein. Der Erstarrungspunkt lag bei allen Sorten bei 7,5°; anorganische Verunreinigungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Arbeitsweise. Es wurde mit Polarisationsrohren von 2 dm Länge mit aufgeschmolzenen planparallelen Platten gearbeitet, deren Füllansatz durch einen Glasstopfen mit Schliff verschlossen war. Die Rohre waren mit einem wassergefüllten Metallmantel umgeben und lagen im Thermostaten, der eine Genauigkeit von ± 0,05° hatte. Das Abwägen des stark hygroskopischen Zinkchlorids, Lithiumchlorids und Antimontrichlorids erfolgte derart, daß die Substanz in ein abgemessenes Volumen Lösungsmittel eingewogen wurde. Bei den flüssigen Katalysatoren Bortrichlorid, Titantetrachlorid erfolgte das Abwägen derart, daß die Flüssigkeiten nach der Vakuumdestillation in Kügelchen abgefüllt wurden. Die zugeschmolzenen und gewogenen Kügelchen wurden dann in einem abgemessenen Volumen Lösungsmittel zerstoßen. Von diesen Lösungen wurden mittels einer Meßpipette die errechneten Mengen Katalysator entnommen.

Es gelingt in allen Fällen, das Phenäthylchlorid aus den Meßlösungen zurückzugewinnen. Es wurde durch seinen Siedepunkt identifiziert.

Belege zu den Racemisierungsversuchen.

Aus Gründen der Raumersparnis können nicht alle Belegzahlen angeführt werden. Bei Quecksilberchlorid sind einige Meßresultate ausführlich wiedergegeben, um zu zeigen, daß die Werte normalerweise von befriedigender Konstanz sind.

[1]) Am. Soc. **46**, 245 (1924).

a) Racemisierung in Ameisensäure ohne Katalysator bei 25° und 0°.

Tabelle 12.

0.756 g Phenäthylchlorid in Ameisensäure zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	1,12	
1	0,96	0,200
3	0,60	0,208
4	0,50	0,202
5	0,42	0,196
7	0,26	0,209

K im Mittel 0,20.

Tabelle 13.

0,769 g Phenäthylchlorid in Ameisensäure zu 15 ccm gelöst, $T = 0°$.

Minuten	Drehung	K
0	3,22	
18	2,72	0,0096
33	2,44	0,0085
43	2,16	0,0093
58	1,95	0,0087
75	1,70	0,0084

K im Mittel 0,0088.

b) Racemisierung mit Katalysatoren.

1. *Quecksilberchlorid.* Einige Belegzahlen zu Tab. 3.

Tabelle 14.

$HgCl_2$-Aceton; 1 Mol. 0,771 g Phenäthylchlorid, 1,49 g $HgCl_2$ in Aceton zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	3,18	
73	1,85	0,00742
99	1,54	0,00733
133	1,18	0,00745
156	0,99	0,00748
187	0,80	0,00738

K im Mittel 0,0074.

Tabelle 15.

$HgCl_2$-Aceton; 0,5 Mol. 0,776 g Phenäthylchlorid, 0,749 g $HgCl_2$.

Minuten	Drehung	K
0	3,02	
135	2,15	0,00246
210	1,81	0,00245
260	1,57	0,00252
325	1,37	0,00243
385	1,17	0,00246

K im Mittel 0,0025.

Tabelle 16.

$HgCl_2$-Aceton; 0,1 Mol. 0,810 g Phenäthylchlorid, 0,156 g $HgCl_2$.

Minuten	Drehung	K
0	2,96	
290	2,75	0,00025
1240	2,17	0,00025
1740	1,85	0,00027
2700	1,50	0,00025

K im Mittel 0,00025.

2. *Zinkchlorid.* In einer Schliffapparatur wurde reinstes granuliertes Zink unter abs. Äther mit trocknem Chlorwasserstoff umgesetzt. Nachdem sich das Zink völlig gelöst hatte, wurde i. V. unter Feuchtigkeitsausschluß zur Trockne eingedampft und das trockne Zinkchlorid im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Die Reaktionskonstanten sind bereits in Tab. 4 angegeben.

Tabelle 17.

$ZnCl_2$-Nitromethan; 0,02 Mol. 0,752 g Phenäthylchlorid; 0,0145 g $ZnCl_2$ in Nitromethan zu 15 ccm gel.; $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	1,94	
3	1,55	0,0748
10	0,99	0,0673
20	0,58	0,0604
28	0,40	0,0563

K im Mittel 0,071.

Tabelle 18.

$ZnCl_2$-Nitromethan; 0,005 Mol. 0,756 g Phenäthylchlorid, 0,0036 g $ZnCl_2$.

Minuten	Drehung	K
0	2,25	
60	2,02	0,00180
181	1,74	0,00142
351	1,47	0,00121
1416	0,98	0,00059

K im Mittel 0,0014.

Tabelle 19.

$TiCl_4$-Chloroform; 0,3 Mol. 0,753 g Phenäthylchlorid, 0,303 g $TiCl_4$ in Chloroform zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	2,70	
2	2,48	0,0425
11	1,71	0,0415
18	1,24	0,0432
41	0,49	0,0416

K im Mittel 0,042.

Tabelle 20.

$TiCl_4$-Chloroform; 0,25 Mol. 0,751 g Phenäthylchlorid, 0,253 g $TiCl_4$.

Minuten	Drehung	K
0	3,12	
35	2,97	0,00144
67	2,85	0,00136
155	2,50	0,00143
1115	0,68	0,00137

K im Mittel 0,0014.

Tabelle 21.

$TiCl_4$-Chloroform; 0,2 Mol. 0,751 g Phenäthylchlorid, 0,202 g $TiCl_4$.

Minuten	Drehung	K
0	3,10	
1025	2,65	0,000153
1475	2,45	0,000156
2430	2,10	0,000157

K im Mittel 0,00016.

Verätherungsversuche.

Zahlenbelege zu Fig. 6.

Tabelle 22.

0,761 g Phenäthylchlorid in Alkohol zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung
0	3,68
1500	3,60
2930	3,43
4370	3,32
8280	3,03

Tabelle 23.

$HgCl_2$-Alkohol; 0,5 Mol. 0,771 g Phenäthylchlorid; 0,744 g $HgCl_2$ in Alkohol zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	
0	3,68	
150	2,65	
310	1,65	
410	1,17	
1515	−0,87	
3260	−1,35	Endwert

Tabelle 24.

$ZnCl_2$-Alkohol; 0,5 Mol. 0,768 g Phenäthylchlorid, 0,372 g $ZnCl_2$.

Minuten	Drehung	
0	3,62	
129	2,93	
985	0,62	
2425	−0,47	
4155	−1,04	
6925	−1,46	
9800	−1,65	Endwert

Tabelle 25.

LiCl-Alkohol; 1 Mol. 0,769 g Phenäthylchlorid, 0,231 g LiCl.

Minuten	Drehung
0	3,70
1440	3,55
3180	3,20
4650	2,99
5670	2,85
8550	2,42

Tabelle 26.

HCl-Alkohol; 1 Mol. 0,746 g Phenäthylchlorid, 0,192 g HCl.

Minuten	Drehung
0	3,65
1260	3,45
4140	3,05

Tabelle 27.

$(CH_3)_4NCl$-Alkohol; 1 Mol. 0,784 g Phenäthylchlorid, 0,61 g $(CH_3)_4NCl$.

Minuten	Drehung
0	3,77
2660	3,22
4100	3,02
5540	2,76

Zur Untersuchung des Verätherungsvorganges wurde inaktives Phenäthylchlorid etwa 0,37-molar in abs. Alkohol gelöst und nach Zusatz der entsprechenden Katalysatormengen im Schliffkolben in den Thermostaten gehängt. Nach den angegebenen Zeiten wurden jedesmal

10 ccm mit der Pipette entnommen und mit $^n/_{10}$-abs.-alkoholischer Kalilauge gegen Alizarinsulfonsäure titriert. Der in Kubikzentimetern angegebene Endwert bedeutet die Anzahl Kubikzentimeter, die nach Beendigung der Verätherung verbraucht würden, wenn eine Sekundärreaktion zwischen Salzsäure und Alkohol nicht stattfinden würde.

Titrierergebnisse.

Tabelle 28.

2,622 g Phenäthylchlorid in Alkohol zu 50 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	ccm $^n/_{10}$-KOH
0	0,14
1035	0,66
1510	0,76
2495	1,22
4219	1,90

Ber. Endwert = 37,3 ccm.

Tabelle 29.

$HgCl_2$-Alkohol; 0,5 Mol. 5,207 g Phenäthylchlorid, 5,01 g $HgCl_2$ in Alkohol zu 100 ccm gelöst. $T = 25°$.

Minuten	ccm $^n/_{10}$-KOH
0	1,5
60	3,16
125	4,80
240	7,73
405	10,84
1360	20,74
3070	26,72

Ber. Endwert = 37,1 ccm.

Tabelle 30.

$ZnCl_2$-Alkohol; 0,5 Mol. 5,222 g Phenäthylchlorid, 2,52 g $ZnCl_2$ in Alkohol zu 100 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	ccm $^n/_{10}$-KOH
0	1,70
60	2,95
120	4,08
210	5,50
400	7,98
1440	15,00
3210	22,00

Ber. Endwert = 37,0 ccm.

Um nachzuweisen, daß es sich bei dem untersuchten Vorgang wirklich um eine Ätherbildung handelt, wurde ein präparativer Versuch in der folgenden Weise angesetzt: 14 g Phenäthylchlorid (0,1 Mol) wurden mit 14 g Quecksilberchlorid (0,05 Mol) in 50 ccm Alkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mehrfach mit Kochsalzlösung, dann mit Sodalösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand gab bei der Destillation 14 g (= 95 Proc.) Äthyl-α-phenäthyläther vom Siedep. 178—180° und den für den Äther berechneten Analysenzahlen.

Tabelle 31.

$HgCl_2$-Nitrobenzol; 0,15 Mol. 0,751 g Phenäthylchlorid, 0,218 g $HgCl_2$ in Nitrobenzol zu 15 ccm gelöst. $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	3,00	
40	2,30	0,00664
49	2,16	0,00655
84	1,72	0,00662
100	1,55	0,00660
158	1,05	0,00664

K im Mittel 0,0066.

Tabelle 32.

$HgCl_2$-Nitrobenzol; 0,1 Mol. 0,752 g Phenäthylchlorid, 0,145 g $HgCl_2$ in Nitrobenzol zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	3,12	
120	2,17	0,00302
180	1,74	0,00332
240	1,50	0,00305
280	1,20	0,00343
340	1,10	0,00307

K im Mittel 0,0032.

Tabelle 33.

$HgCl_2$-Nitrobenzol; 0,01 Mol. 0,758 g Phenäthylchlorid, 0,0145 g $HgCl_2$ in Nitrobenzol zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	3,30	
1045	2,91	0,000120
1495	2,76	0,000119
2460	2,47	0,000118
3905	2,05	0,000122
5380	1,74	0,000119

K im Mittel 0,00012.

Die folgenden Tab. 34 und 35 zeigen die durch Lithiumchlorid verursachte Hemmung der racemisierenden Wirkung des Quecksilberchlorids.

Tabelle 34.

$HgCl_2$–LiCl-Aceton; 1 : 2 Mol. 0,752 g Phenäthylchlorid, 1,49 g $HgCl_2$, 0,45 g LiCl in Aceton zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	2,15	
1320	1,92	0,000086
4200	1,50	0,000086

K im Mittel 0,000086.

Tabelle 35.

$HgCl_2$–LiCl-Aceton; 1 : 1,5 Mol. 0,753 g Phenäthylchlorid, 1,49 g $HgCl_2$, 0,338 g LiCl in Aceton zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	2,10	
1275	1,60	0,000213
1805	1,42	0,000217
2745	1,16	0,000216

K im Mittel 0,00022.

Zinntetrachlorid. Die gemessenen Reaktionskonstanten sind bereits in Tab. 7 angegeben. Die Tab. 36—39 zeigen einige Ergebnisse mit verschiedenen Benzolsorten. Es handelt sich stets um Benzol „für analytische Zwecke und zur Molekularbestimmung“ von Kahlbaum.

Die im allgemeinen Teil angegebenen Konstanten sind daher nur größenordnungsmäßig reproduzierbar.

Tabelle 36.

$SnCl_4$-Benzol 1; 0,001 Mol. 0,755 g Phenäthylchlorid, 0,00139 g $SnCl_4$ in Benzol zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	3,35	
18	2,05	0,0273
30	1,50	0,0268
47	0,96	0,0276
69	0,50	0,0276

K im Mittel 0,027.

Tabelle 37.

$SnCl_4$-Benzol 2; 0,0006 Mol. 0,750 g Phenäthylchlorid, 0,000834 g $SnCl_4$ in Benzol zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	2,72	
39	1,95	0,00854
73	1,44	0,00871
156	0,70	0,00870
255	0,30	0,00874

K im Mittel 0,0087.

Tabelle 38.

$SnCl_4$-Benzol 3; 0,0006 Mol. 0,753 g Phenäthylchlorid, 0,000834 g $SnCl_4$ in Benzol zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	2,73	
78	2,25	0,00248
121	2,04	0,00241
189	1,73	0,00242

K im Mittel 0,0024.

Tabelle 39.

$SnCl_4$-Benzol 4; 0,0006 Mol. 0,754 g Phenäthylchlorid, 0,000834 g $SnCl_4$ in Benzol zu 15 ccm gelöst, $T = 25°$.

Minuten	Drehung	K
0	2,70	
58	2,04	0,00474
118	1,58	0,00454
183	1,23	0,00440

K im Mittel 0,0045.

Antimontrichlorid. Die Versuche wurden einerseits mit frisch destilliertem Kahlbaum schen, wie auch mit aus reinstem metallischem Antimon „Kahlbaum“ nach Hensgen[1]) hergestelltem Chlorid ausgeführt. Es wurde das frisch sublimierte, aus einem kleinen Mittellauf gewonnene Produkt verwendet.

Zahlenbelege zu Fig. 7[2]).

Tabelle 40.

$SbCl_3$-Benzol; 1,1 Mol. 0,753 g Phenäthylchlorid, 1,34 g $SbCl_3$ in Benzol zu 15 ccm gelöst.

Minuten	Drehung	Minuten	Drehung
0	2,75	31	0,52
7	2,20	36	0,37
13	1,72	44	0,25
19	1,25	52	0,10
25	0,82		

[1]) R. 301 (1890); vgl. auch Vanino, Handbuch d. präp. Chemie, 1. Aufl., I, S. 198.

[2]) Die Versuche in Nitrobenzol sind dort nicht eingezeichnet.

Tabelle 41.

$SbCl_3$-Benzol; 0,7 Mol. 0,753 g Phenäthylchlorid, 0,976 g $SbCl_3$ in Benzol zu 15 ccm gelöst.

Minuten	Drehung
0	2,55
4	2,48
11	2,26
16	2,08
21	1,90
29	1,55
34	1,36
41	1,12
47	0,92
55	0,70
64	0,50
72	0,35
81	0,26
93	0,18

Tabelle 42.

$SbCl_3$-Benzol; 0,4 Mol. 0,754 g Phenäthylchlorid, 0,488 g $SbCl_3$ in Benzol zu 15 ccm gelöst.

Minuten	Drehung
0	2,72
6	2,65
16	2,50
28	2,25
37	2,08
49	1,80
56	1,65
66	1,40
74	1,24
82	1,08
99	0,82
108	0,68
125	0,52
147	0,32
158	0,26

Tabelle 43.

$SbCl_3$-Nitrobenzol; 1,3 Mol. 0,755 g Phenäthylchlorid, 1,60 g $SbCl_3$ in Nitrobenzol zu 15 ccm gelöst.

Minuten	Drehung
0	1,78
3	1,58
7	1,30
11	1,00
16	0,80
20	0,64
29	0,40
44	0,30
58	0,18

Tabelle 44.

$SbCl_3$-Nitrobenzol; 0,5 Mol. 0,751 g Phenäthylchlorid, 0,61 g $SbCl_3$ in Nitrobenzol zu 15 ccm gelöst.

Minuten	Drehung
0	1,95
4	1,90
13	1,86
22	1,76
30	1,67
41	1,55
44	1,54
62	1,38
75	1,26
88	1,20
119	1,02
138	0,93
160	0,81
236	0,55
262	0,50
330	0,35

Lebenslauf

Am 30. Mai 1908 wurde ich, Johann Friedrich Horst Böhme, in Bernau bei Berlin als Sohn des Apothekenbesitzers Dr. Arthur Böhme und seiner Frau Adele geb. Meyer geboren. Die Reifeprüfung bestand ich Michaelis 1926 am Realgymnasium zu Berlin-Pankow, war dann 2 Jahre in der väterlichen Apotheke als Praktikant tätig. Nach abgelegtem Vorexamen in Potsdam arbeitete ich ein weiteres Jahr als Assistent in Apotheken und bezog im W.-S. 1929/30 die Universität in München. Hier studierte ich 4 Semester Pharmazie und bestand Michaelis 1931 das pharmazeutische Staatsexamen. Ich studierte dann weiter Chemie und bestand Ostern 1933 das zweite chemische Verbandsexamen am Chemischen Laboratorium des Staates in München. Im S.-S. 1933 begann ich dann mit meiner Doktorarbeit.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Bertho, Bleyer, Bodendorf, Dietzel, Fajans, Gerlach, Goebel, Grassmann, Hirmer, Hönigschmid, Knorr, Mannich, Noack, Schlemmer, Schmidt, Spranger, Täufel, Wehnelt, Wieland.

Vorstehende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herr Priv.-Doz. Dr. K. Bodendorf gab mir die Anregung dazu. Ich danke ihm an dieser Stelle herzlichst für die wertvollen Ratschläge und für das große Interesse, das er mir und meiner Arbeit jederzeit entgegengebracht hat.